

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-229961

(43)Date of publication of application : 15.11.1985

(51)Int.Cl.	C09D 3/48
	C09D 3/52
	C09D 3/72
	C09D 5/00

(21)Application number : 59-086706

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 28.04.1984

(72)Inventor : KUWAMURA SHINICHI
OOKA MASATAKA
MURAKAMI YOICHI

(54) COATING COMPOSITION HAVING HIGH SOLID CONTENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having improved paintability, by compounding an OH-containing polymer with a specific hardening resin, fine powder of a polymer, and a solvent at specific ratios.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) 90W30pts.(wt.) of an OH- containing polymer composed of preferably a mixture of (i) a vinyl resin having an average molecular weight (Mn) of 500W8,000 and a hydroxyl value of 40W 250, (ii) an alkyd resin, an oil-free alkyd resin and/or an urethane resin having an Mn of 200W3,000 and a hydroxyl value of 40W600 and (iii) a mixture of the component (i) and the component (ii), (B) 10W70pts. of an amino plast of the aminoaldehyde resin etherified preferably with a 1W4C alcohol or blocked or unblocked polyisocyanate, (C) 0.1W100pts. (based on 100pts. of the components A+B) of a non-aqueous dispersion of fine polymer powder preferably having a segment soluble in an aliphatic or alicyclic hydrocarbon solvent and a segment insoluble in said solvent, at the same time, and (D) a proper amount of a solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-229961

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和60年(1985)11月15日
C 09 D	3/48 3/52 3/72 5/00	6516-4J 6516-4J 6516-4J 6516-4J	
	1 2 1	審査請求 未請求	発明の数 1 (全18頁)

⑭ 発明の名称 高固型分被覆組成物

⑮ 特 願 昭59-86706

⑯ 出 願 昭59(1984)4月28日

⑰ 発 明 者	桑 村 慎 一	高石市綾園2-2-1
⑰ 発 明 者	大 岡 正 隆	奈良市登美ヶ丘6-11-4
⑰ 発 明 者	村 上 陽 一	大阪府泉南郡熊取町大久保920-110
⑱ 出 願 人	大日本インキ化学工業株式会社	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
⑲ 代 理 人	弁理士 高橋 勝利	

明 細 書

第1項に記載の組成物。

1. 発 明 の 名 称

高固型分被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 水酸基含有重合体類の90〜300重量部、

(B) アミノプラストまたはブロックされた、もしくはブロックされざるポリイソシアネートの10〜70重量部、

(C) 上記(A)および(B)なる両成分の総量100重量部に対して、微粒子重合体類の0.1〜100重量部、および

(D) 溶剤類の適量とを必須の成分として含んで成る、高固型分被覆組成物。

2. 前記水酸基含有重合体類(A)が、500〜8,000なる数平均分子量を有し、かつ40〜250なる水酸基価を有するビニル系樹脂であることを特徴とする、特許請求の範囲

3. 前記水酸基含有重合体類(A)が、200〜3,000なる数平均分子量を有し、かつ40〜600なる水酸基価を有するアルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂およびウレタン樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. 前記水酸基含有重合体類(A)が、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸またはこれらの反応性誘導体の1種あるいは2種以上の多量成分を、全酸成分中の少なくとも50モル%含有するアルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂および/またはウレタン樹脂であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第3項に記載の組成物。

5. 前記水酸基含有重合体類(A)が、500〜8,000なる数

平均分子数を有し、かつ40～250なる水酸基価を有するビニル系樹脂と、200～3,000なる数平均分子数を有し、かつ40～600なるアルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂およびウレタン樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂との混合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. 前記アミノプラストが、 $C_1 \sim C_4$ なるアルコール類でエーテル化されたアミノアルデヒド樹脂であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。
7. 前記微粒子重合体類(C)が、脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤に可溶性セグメントと不溶性セグメントとを併せ有する非水分散型重合体類であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。
8. 前記微粒子重合体類(C)が、脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤に可溶性セグメントおよび不溶性セグメントとして、

それぞれのセグメント中に前記アミノプラストまたはブロックされた、もしくはブロックされざるポリイソシアネート(B)と反応しうる水酸基を有する非水分散型重合体類であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または特7項に記載の組成物。

9. 前記微粒子重合体類(C)が、脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤に可溶性セグメントと不溶性セグメントとの間の結合として、加水分解性シリル基と終シリル基と反応しうる基との反応により形成される結合を有する非水分散型重合体であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。
10. 前記微粒子重合体類(C)が、脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤に不溶性セグメントとして、そのセグメント中に分子内架橋構造を有する非水分散型重合体類であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

5. 発明の詳細な説明

本発明は新規にして有用なる高固型分型塗料組成物に関し、さらに詳細には、水酸基含有重合体類と、特定の硬化用樹脂と、微粒子重合体類とを必須のベース樹脂成分、すなわち塗膜形成成分として含んで成る、とくに塗装作業性の改良された被塗組成物に関する。

最近の塗装業界における一つの流れとして、低公害型塗装系への指向が挙げられる。

従来より、この種の低公害型塗装系への取り組みの方向としては、塗装時に揮発拡散して環境汚染の元凶ともなっている溶剤類の使用量を低減化せしめるという形で、いわゆる高固型分型塗料組成物の開発であるとか、あるいは溶剤型塗料系に代替しうる水系塗料の利用であるという形で進められている。

しかし、かかる方法には未だに多くの欠点、たとえば高

固型分型塗料組成物の場合には、系中の溶剤量が従来型塗料に比して著しく少ないために、スプレー時ににおいて基材に塗着された皮膜形成性成分（塗膜形成成分）の含有率が極めて高くなる弊から、従来型塗料では、希釈シンナーの蒸発速度によつて制御がなされていた皮膜面の平滑性（レベリング）の発現ないしは維持が悪化するとか、加えて、特に焼付型塗料系の場合には、その焼付時に基材に塗着された皮膜形成性成分が粘度低下を起こして“タレ”を生じ易くなるという欠点が存在していた。

こうした欠点について詳述すれば、高固型分型塗料組成物を得る方法としては、皮膜形成性の重合体類に対して低分子量化を図るとか、あるいは非水分散型重合を採用するなどの方法も提案されているけれども、前者方法の場合には皮膜形成性重合体類の分子数が低いことから起こる焼付時の一層の“タレ”易さに通じるし、しかも“はじき”

が併発されあくなるし、特にビニル系重合体類を用いるときは、硬化剤と反応しうる官能基を効率的に導入できないという欠点もあるし、他方、縮合系重合体類を用いるときは、官能基の導入こそ容易ではあるものの、ビニル系重合体類に比して耐候性が劣るといふ欠点もあるといふ具合である。

また後者方法、つまり非水分散型重合体類の使用による場合には、これらの重合体類が粒子の形状を有したまま溶剤中に分散されている処から、そうした粒子の最密充填を超えて高固型分化せしめることが不可能であるといふ欠点があるし、加えてこれらの重合体粒子の沈降による長期的な保存安定の欠如とか、さらには硬化塗膜とされた場合に、耐水性および耐ガソリン性などの塗膜性能が劣るといふ欠点があるといふ具合である。

さらに、水系塗料の利用という場合には、分散媒体が揮

発性に乏しい水である処から、スプレー操作が難しく、あるいは基材に塗布されたさいにも水が揮散しやすく、露湿気の湿度に大きく依存するといふ欠点があるし、しかも多層塗膜を形成させるといふ場合には“ワキ”などの塗膜欠陥の原因ともなるといふ欠点がある。

以上のような理由から、低公害型塗料には未だに解決されねばならない点が多くあつて、広く実用される域に達していないというのが現状である。

しかるに、本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて、特に低分子量型重合体類を主成分とする高固型分型塗料組成物における種々の欠点を改善せしめるべく鋭意研究した結果、水酸基含有重合体類と、硬化用樹脂類と、微粒子重合体類との組み合わせが、基材への塗装時における“はじき”や“タレ”の防止に有効であること、加えて、硬化性や耐候性などにすぐれた塗膜が

与えることを見出して、本発明を完成させるに至つた。

すなわち、本発明は必須の成分として、水酸基含有重合体類(A)の90～30重量部と、アミノプラスト、またはブロックされた、もしくはブロックされざるポリイソシアネート(B)の10～70重量部との総量100重量部に対して、それぞれ0.1～100重量部の微粒子重合体(C)と、適量の溶剤類(D)とを含んで成る、とくに塗装作業性ならびに諸塗膜の改善された高固型分被覆組成物を提供するものである。

ここにおいて、まず前記した水酸基含有重合体類(A)とは、一分子当たり少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個の水酸基を有する(線)重合体類であつて、かつ本発明の目的組成物たる高固型分被覆組成物を高固型分化せしめるにさいして必要十分なる分子量範囲にあるものを指称し、したがつてこうした諸条件に合致するものであれば、いずれも適用できるが、好ましくは下記する如き諸条件に合致

する特定の樹脂類が適当である。

- ① 数平均分子量(\overline{M}_n)が500～8,000なる範囲で、かつ水酸基価(OHV)が40～250なる範囲のビニル系樹脂類、
- ② \overline{M}_n が200～3,000なる範囲で、かつOHVが40～600なる範囲のアルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂およびウレタン樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂類、そして
- ③ 上記した樹脂類①と樹脂類②との混合物。

これらのうち、樹脂類①を調製するには、水酸基含有モノマー類と、これと共重合性を有する他のモノマー類とを常法によつて共重合せしめればよく、かかる水酸基含有モノマー類として代表的なものには、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレ

ート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水基含有モノマー類とエチレングリコールなどのグリコール類との付加物の如き不飽和結合含有ヒドロキシアルキルエステルモノカルボン酸類；またはマレイン酸、フマル酸などの多価カルボン酸類のジヒドロキシアルキルエステル類の如き不飽和結合含有ポリヒドロキシアルキルエステル類；ヒドロキシエチルビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル類などがある。

他方、共重合性を有する他のモノマー類として代表的なものには、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)

アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類；ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジブチルイタコネートの如き、不飽和ジカルボン酸類と1価アルコール類とのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」(オランダ国シエル社製品)の如きビニルエステル類；「ビスコート8F、8FM、3Fもしくは3FM」[大阪有機化学工業の含ふつ素(メタ)アクリルモノマー類]またはパーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレートもしくはN-180-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートの如きパーフルオロアルキル基含有ビニルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふつ化ビニル、ふつ化

ビニリデンの如きハロゲン化ビニル(ビニリデン)類；エチレン、プロピレンの如き α -オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレンの如き芳香族ビニルモノマー類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸の如きカルボキシル基含有モノマー類(不飽和モノ-もしくはジカルボン酸類)；無水マレイン酸、無水イタコン酸の如き酸無水基含有モノマー類；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-アルコキシメチル化(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドの如きカルボン酸アミド基含有モノマー類；p-スチレンスルホンアミド、N-メチル-p-スチレンスルホンアミド、N、N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミドの如きスルホン酸アミド基

含有モノマー類；N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如きN、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類；上記酸無水基含有モノマー類とN、N-ジメチルアミノプロピルアミンなどの酸無水基と反応しうる活性水素基ならびに三級アミノ基を併せ有する化合物との付加物の如き三級アミノ基含有モノマー類；(メタ)アクリロニトリルの如きシアノ基含有モノマー類；上記(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類と炭酸もしくは炭酸エステル類との縮合生成物たる炭酸エステル結合を有するモノマー類；あるいは2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸などのスルホン酸基含有モノマー類もしくはその有機アミン類などがある。

以上の各種モノマー類のうち、水酸基含有モノマー類の

使用量としては、得られるビニル系樹脂の分子量によつても異なるが、概ね全モノマー中の10~50重量%を占めることが望ましく、したがつて残りの90~50重量%は前掲の如き共重合可能な他のモノマー類の中から、最終的に得られる硬化塗膜の諸物性ならびに顔料分散性など、他の所望の要因を考慮しつつ自由に選択すればよい。

また、前掲の如き共重合可能な他のモノマー類の中には、当該ビニル系樹脂と、硬化用樹脂類としての前記アミノプラストまたは(ブロック)ポリイソシアネートとの架橋反応の潜在性酸媒ともなるカルボキシル基含有モノマー類、スルホン酸基含有モノマー類などの酸性基含有モノマー類が存在する処から、こうした特有のモノマー類を用いるのは望ましいことである。

そして、かかる水酸基含有ビニル系樹脂を調製するには、溶液重合法、溶液加圧重合法、塊状重合法、乳化重合法ま

たは懸濁重合法の如き公知慣用の方法がそのまま適用できるが、就中、溶液ラジカル重合法が最も簡便である。

そのさいに用いられる溶剤類として代表的なものには、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、オクタン等の如き炭化水素系；メタノール、エタノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテルの如きアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸アミルの如きエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*iso*-ブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系；またはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系などがあり、これらの任意の混合物も使用することは勿論である。

当該溶剤類と、さらにアゾ系または過酸化物質系の如き各

種ラジカル重合開始剤とを使用して、常法により重合を行なえばよく、このさい、さらに必要に応じて、分子基調節剤としてラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノールまたはα-メチルスチレン・ダイマーの如き各種の連鎖移動剤を用いることもできる。とくに、2-メルカプトエタノールのような水酸基含有連鎖移動剤を用いる場合には、得られる樹脂の平均分子量以下のフラクションに対しても、効果的にかかる水酸基の導入化が為し得るものの、耐候性に劣るという欠点がある処から、限定された用途に差し向けられるべきである。

また、かかる水酸基含有ビニル系樹脂の調製法として、前掲の溶液ラジカル重合法のほかに、イオン重合法もあるが、このイオン重合法によつて得られる樹脂もまた、本発明において支障なく使用することができる。

かかるイオン重合法によれば、予め官能基をブロックせ

しめたる形のイオン重合開始剤を用いて重合させ、次いで得られる樹脂の末端に在るブロック剤を脱離せしめることにより、分子量分布の極めて狭い、しかも一分子中に必ず1個以上の官能基を有する樹脂を得ることができるとあり、かかるイオン重合法としては特開昭58-13608号公報中に詳述されている通りのことがそのまま適用できる。

かくして得られる水酸基含有ビニル系樹脂のガラス転移点としては、-20~+50℃なる範囲内のものが適当である。

次いで、前記のアルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂および/またはクレタイン樹脂(9)はいずれも、原料成分や η_{sp} およびOHVが限定されている点で好適的であり、エステル化方法などの、いわゆる合成条件としては周知慣用の手段がそのまま適用できる。

ここにおいて、ウレタン樹脂とはイソシアネート変性アクリル樹脂、イソシアネート変性アルキド樹脂やイソシアネート変性ポリエステル樹脂などの如き、一分子中に1個以上のウレタン結合を有する樹脂を指称するものであるが、合成上の簡便さ、あるいはゲル化の危険性の比較的少ないことなどの面から、イソシアネート変性のアルキド樹脂および/またはポリエステル樹脂の使用が好ましい。

まず、ウレタン樹脂の調製法としては、一分子中に1個以上の水酸基を有するアルキド・オリゴマーまたはポリエステル・オリゴマーに有機ジイソシアネート化合物を反応させることにより分子鎖を伸長せしめるのがよい。

使用しうる有機ジイソシアネート化合物の代表例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシア

ネートの如き脂環式ジイソシアネート類；またはトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類などが挙げられ、これらの併用によつてもよいのは勿論であるが、塗膜の耐侯性の点からは脂肪族ジイソシアネート類を使用するのが好ましい。

また、当該樹脂類②のポリエステル成分を合成するために用いられる多塩基酸成分の代表的なものにはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ビメ

リン酸、スベリン酸、セバシン酸もしくは二量体脂肪酸（ダイマー酸）、またはトリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸もしくはシクロペンタンテトラカルボン酸、あるいはこれらのアルキルエステル類または無水物などの反応性誘導体が挙げられるが、好ましくはヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸またはそれらの各種反応性誘導体の1種あるいは2種以上を、全多塩基酸成分中の50モル%以上となるように使用すれば、硬化塗膜に“はじき”の発生も少なく、しかも硬化性および塗膜の耐侯性、さらには溶解性および低粘度化などの面ですぐれた本発明組成物が得られることになる。

このようにして、これら上記の多塩基酸成分は塗膜物性ならびに経済性などを考慮して適宜選択されるべきである。

他方、当該樹脂類②のポリエステル成分を合成するにさ

いで用いられるアルコール成分として代表的なものには、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールの如きアルキレングリコール類；1,4-シクロヘキサジメタノール、ビス-ヒドロキシエチルテレフタレート、水素ビスフェノールA、または水素ビスフェノールAのアルキレンオキサイドの如き芳香族もしくは脂環式グリコール類などがあるし、モノエポキシ化合物も該アルコール成分として併用することもできるし、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、マンニト、または以上に掲げられた各種グリコール成分とε-カプロラクトンとの付加物のようなポリエステル化合物も使用することができるが、硬化塗膜にお

ける“はじき”も少なく、しかもこの塗膜の耐候性などの点から、ネオペンチルグリコールを全アルコール成分中の30モル%以上となるように使用すれば、好結果を与える。

したがって、これら上記の各アルコール成分は最終的に得られる硬化塗膜の要求性能に応じて適宜選択されるべきである。

また、アルキド樹脂を得るにさいして用いられる脂肪酸の代表的なものとしては、オクタル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パーサテイク酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸をはじめ、やし油脂脂肪酸、水添やし油脂脂肪酸、トール油脂脂肪酸、ひまし油脂脂肪酸、脱水ひまし油脂脂肪酸、米ぬか油脂脂肪酸、あまに油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、サフラワー油脂脂肪酸などの如きC₈以上の長鎖の飽和ないしは不飽和一塩基酸が挙げられるが、これらは溶剤類への溶解性、塗膜の耐候性および経済性などを考慮して適宜選択されるべきである。

べきである。

このようにして、前記アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂および/またはウレタン樹脂(2)を調製するべく用いられるポリエステル成分が得られるが、以上のほかに、ポリエステル形成成分としての、それぞれ全多塩基酸成分および全アルコール成分の合計量に対して40~90モル%なる範囲でε-カプロラク톤を付加せしめて得られるポリエステル成分を使用することもでき、そのようにした場合には、硬化塗膜における“はじき”の発生も少なく、しかもこの硬化塗膜の可撓性にもすぐれた本発明組成物を与えることになる。

かくして、本発明において用いられる前記水酸基含有樹脂類(A)が得られるが、アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂および/またはウレタン樹脂は1種あるいは2種以上の混合物として用いることもできるし、前記した如きビ

ニル系樹脂とアルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂および/またはウレタン樹脂との混合物として用いることもできるのは勿論であり、たとえば耐候性の良好なる本発明組成物を得ようとする場合には、ビニル系樹脂を多く用いるようにし、可撓性の良好なる本発明組成物を得ようとする場合には、アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂および/またはウレタン樹脂を多く用いるようにすることによつて、任意に塗膜性能を調整することができる。

次に、前記したアミノプラストまたは(ブロック)ポリイソシアネート(B)とは、本発明組成物の硬化剤(硬化用樹脂)として機能するものであり、そのうちアミノプラストとしては、メラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミンまたはスピログアナミンの如きアミノ基含有化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはグリオキサールの

如きアルデヒド系化合物とを、公知慣用の方法により反応させて得られる縮合生成物、またはこれら各縮合生成物を一価アルコール類でエーテル化せしめて得られる変性物などが代表的なものであるが、塗料用として公知慣用のものであれば、いずれもそのまま適用できる。

好ましくは、C₁~C₆なる一価アルキルアルコール類で部分的か、あるいは完全にエーテル化されたものが適当であり、具体的にはメチルエーテル化メラミン、n-ブチルエーテル化メラミンまたは1-o-ブチルエーテル化メラミンなどであるが、これらのうち高固型分化(ハイソリッド化)の観点からはメチルエーテル化メラミンが望ましい。

次に、ブロックポリイソシアネートとしては、いわゆる無黄変ポリイソシアネートを公知慣用のブロック化剤を用いてブロック化せしめたポリイソシアネートが用いられるが、「パーノック D-550」〔大日本インキ化学工業有限

製品)、「タケネート B 815-N」〔武田薬品工業株式会社製品〕、または「アデイトール (ADDITOL) VXL-80」〔ヘキスト合成株式会社製品〕などがそのうちの代表的なものである。

さらに、ポリイソシアネートとして代表的なものには、前掲された如き各種の有機ジイソシアネート化合物と、多価アルコールもしくは低分子量ポリエステルまたは水などの付加物、あるいは該有機ジイソシアネート化合物同士との重合体、さらにはイソシアネート・ピウレット体などであり、それらのうち特に代表的なものには「バーノック D-750、800 DN-950、970 もしくは 15-455」(同上社製品)、「デスモデュール N、L、HL もしくは IL」(西ドイツ国バイエル社製品)、「タケネート D-102、202、110N もしくは 123N」(同上社製品)、「コロネート L、HL、EH もしくは

203」〔日本ポリウレタン工業株式会社製品〕または「デュラネート 24-90 CX」〔旭化成工業株式会社製品〕などがある。

そして、当該アミノプラストまたは(ブロック)ポリイソシアネート(B)と前記水酸基含有重合体類(A)とは、(A)成分の90~30重量部に対して(B)成分の10~70重量部となる割合で用いられればよい。

また、前記した微粒子重合体類(C)とは、以上に詳述された(A)成分と(B)成分との混合物に弾性的粘弾性を付与せしめるために添加するものである。

かかる(A)、(B)両成分の混合物は実質的にニュートンの流動(ニュートニアン・フロー)特性を示し、降伏値を持たないか、あるいはその値が小さいものである処から、たとえば基材を垂直にして塗装作業を行なうような場合とか、焼付時における温度上昇に伴なつてとか、“タレ”が生じ易くなるし、また、かかる(A)成分に属する化合物類も、(B)

成分に属する化合物類も、共に比較的低分子量物である処から、塗装時や焼付時に“ハジキ”が起こり易くなるという欠点がある。

ところが、本発明におけるように、かかる(A)、(B)両成分の混合物に前記微粒子重合体類(C)を添加配合せしめることによつて、焼付時における見掛けの粘度とそ高くなるけれども、こうした系に高剪断力が加わるような場合には、すなわちスプレー時などにおいては、十分に粘度が低くなる結果、スプレー作業も容易になるし、また基材に塗装を施してのちの数秒間から数分間という短時間のあいだに構造粘性が発現される結果、“はじき”や“タレ”などを始めとする塗膜欠陥が生じなくなる。

ところで、当該微粒子重合体類(C)とは、前記した(A)成分と(B)成分との混合物中に粒子の形状を有したまま安定に分散せしめらる重合体類を指称するものである。

ここにおいて、こうした「粒子の形状のままに安定に分散しうる」とは、問題とする重合体類(C)が存在している媒体中で、媒体と重合体類(C)との極性の差ないしは親和力の違いによつて粒子の形状が保持されている場合でもよければ、重合体類(C)と媒体とが容易に溶解しうる、つまり両者間の親和力が強い場合にあつては、かかる媒体中で粒子状構造を形成せしめうるような何らかの化学的結合を持たせた形であつてもよい。

当該微粒子重合体類(C)の具体的な例を示せば、微粉末状シリカに代表される無機系のものと、低分子ポリオレフィン系重合体または非水分散型重合体に代表される有機系のものがある。これらのうちでも、特に好ましいものは非水分散型重合体類である。

かかる非水分散型重合体類とは、公知の如く、脂肪族または脂環式炭化水素系などの溶剤中で、これらの溶剤に溶

解しうるセグメントと、他方、これらの溶剤に不溶な、または膨潤しうるセグメントとを併せ有する分散安定化剤の存在下に、該溶剤に対してモノマーは可溶であるが、その重合体は不溶であるようなモノマー類(以下、核モノマー類と略記する。)を常法により重合させることによつて、上記した如き分散安定化剤に化学的ないしは物理的に結合せしめて得られる、該溶剤中で安定に分散しうる粒子の形状を有した重合体類を指称するものである。

かかる非水分散型重合体類の調製方法について具体的に示せば、次の通りである。

すなわち、まず使用される溶剤としては、非極性で、かつ溶解力が比較的小さく、上記核モノマー類からの生成重合体(以下、核重合体と略記する。)は溶解しないけれども、前記分散安定化剤を溶解もしくは膨潤せしめうるものであれば、いずれも使用できるが、こうした溶剤として代

表的なものには、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、の如き脂肪族炭化水素類；石油ベンジン、リグロイン、ミネラルスピリット、石油ナフサ、ケロシンの如き沸点が30〜300になる範囲の炭化水素混合物類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロサンの如き脂環式炭化水素類、またはそれらの混合物が挙げられる。

場合によつては、これら脂肪族炭化水素類、炭化水素混合物類および/または脂環式炭化水素類のほか、全溶剤類の70重量%程度までの、芳香族炭化水素系、エステル系、アルコール系、ケトン系またはエーテル系などのうちの極性化合物をも含めたものを使用してもよい。

当該溶剤の使用量としては、得られる非水分散型重合体類の固型分が30〜70重量%、好ましくは40〜60重量%となるような範囲内が適当である。

次に、前記分散安定化剤として代表的なものには、①ポ

リブタジエン、ポリイソブレンの如き不飽和結合含有重合体類に、後掲される如き各種の核モノマー類の1種ないしは2種以上を重合せしめて得られるグラフト共重合体、または上記の不飽和結合含有重合体類に後掲される如き核モノマー類と(メタ)アクリル酸とを共重合せしめて得られるグラフト共重合体に、さらにこの後者グラフト共重合体中のカルボキシル基にグリジル(メタ)アクリレート、の如き不飽和結合含有エポキシ化合物を付加反応せしめて得られる不飽和結合含有グラフト共重合体；②アルキド樹脂、③C₆〜C₁₂なるアルキルアルコールでエーテル化されたアルキルエーテル化メラミン樹脂重合体であつて、かつ前掲の如き各種溶剤に可溶なるもの；④12-ヒドロキシステアリン酸の如き水酸基含有飽和脂肪酸の自己重合ポリエステルの末端位にあるカルボキシル基に、上記の不飽和結合含有エポキシ化合物を付加せしめて得られる末端不飽和結

合含有グラフト共重合体に、次いで後掲の如き核モノマー類を重合せしめて得られるグラフト共重合体、または上記末端不飽和結合含有ポリエステルと後掲の核モノマー類と(メタ)アクリル酸とを共重合させたもの、さらにそのカルボキシル基に対して上記不飽和結合含有エポキシ化合物を付加反応せしめて得られる不飽和結合含有グラフト共重合体；あるいは⑤n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートの如きC₄以上のアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステル類を主成分とし、必要に応じて他のビニル系モノマーをも共重合せしめて得られる(共)重合体類や、かかる上記C₄以上のアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステル類を主成分とし、これと(メタ)アクリル酸および必要に応じて他のビニル

系モノマーとを共重合させて得られる共重合体中のカルボキシル基に対して上記の不飽和結合含有エポキシ化合物を付加反応せしめて得られる不飽和結合含有共重合体類や、該不飽和結合含有共重合体類に後掲の移モノマー類の1種ないしは2種以上を共重合せしめて得られるグラフト共重合体や、該不飽和結合含有共重合体類と後掲の移モノマー類と(メタ)アクリル酸とを共重合させて得られる共重合体中のカルボキシル基に対して上記不飽和結合含有エポキシ化合物を付加反応せしめて得られる不飽和結合含有グラフト共重合体などがある。

これらのうち、上記したそれぞれ①および②の各分散安定化剤や、上記した③の分散安定化剤にあつて、C₄以上のアルキルアルコールでエステル化された、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類を主成分とする(共)重合体類、あるいは該(共)重合体類から誘導される不飽和

モノマー類と共重合可能な他のモノマーとして代表的なものには、既掲された如き、C₄以上のアルコールの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；不飽和ジカルボン酸のジアルキルエステル類；パーフルオロアルキル基含有ビニルエステル類；α-オレフィン類；芳香族ビニルモノマー類；ハロゲン化ビニル(ビニリデン)類；酸無水基含有モノマー類；カルボン酸アミド基含有モノマー類；スルホン酸アミド基含有モノマー類；三級アミノ基含有モノマー類；燐酸エステル結合含有モノマー類；あるいはスルホン基含有モノマー類またはそれらの有塩アミン塩などがある。

以上に例挙げた如き分散安定化剤のはかにも、加水分解性シリル基を有した形の分散安定化剤や、前掲の溶剤に可溶なセグメントと不溶なセグメントとの間の結合が加水分解性シリル基と該シリル基と反応しうる基との反応によつて行なわれるような分散安定化剤などが、安定な非水分散

結合含有共重合体類を分散安定化剤として使用する場合には、これらの分散安定化剤はいずれも、前掲の如き溶剤に不溶なセグメントを有してはいないけれども、引き続きいてこうした部類の分散安定化剤を用いて非水分散型重合体類を調製するにさいして行なわれる移モノマー類の重合初期に前掲の溶剤に不溶なセグメントが形成され、目的とする非水分散型重合体類が得られる。

ここにおいて、移モノマー類としては、前記水酸基含有重合体類(A)を得るにさいして用いられたような各種のモノマー類がそのまま適用できるものであつて、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類、不飽和結合含有ヒドロキシアルキルエステルモノカルボン酸類、不飽和結合含有ポリヒドロキシアルキルエステル類、C₄~C₁₀なるアルコールの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類またはシアノ基含有モノマー類などがあるし、他方、該移モノ

型重合体類を与えるものであることを知得し、本発明者らはこうした部類の非水分散型重合体類が本発明において用いられる微粒子重合体類(C)として極めて有用であることを確認した。

こうした加水分解性シリル基を有する分散安定化剤は、以下のような方法によつて調製することができる。

すなわち、たとえば前述の④で示された如きC₄以上のアルキルアルコールでエステル化された(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類を主成分とし、これらと加水分解性シリル基含有モノマー、たとえばγ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシ

ラン、ビニルトリス(ターメトキシエトキシ)シランまたはアリルトリメトキシシランの1種あるいは2種以上と、さらにその他の共重合可能なモノマーとを共重合せしめる方法とか、あるいはかかる方法で得られる重合体(幹ポリマー)に、上掲の如き加水分解性シリル基と反応しうる基、たとえば水酸基および/またはカルボキシル基を有するモノマーと、前掲された如き移モノマー類の1種あるいは2種以上とをグラフト共重合せしめる方法などが適用できる。

これらの方法のうち、前者方法によつた場合においては、上掲の如き加水分解性シリル基含有モノマー中のシリル基と反応しうる基(カルボキシル基や水酸基など)を有するモノマー類を移モノマー類として用いることが必要であり、このようにすることによつてシリル基と反応しうる基を有する移モノマー類がグラフト点の結合に与かることになるのである。

れる、相互に反応しうる2種類の官能基を有するモノマーの対として代表的な例には、エポキシ基とカルボキシル基との例には(β-ジシル)グリシジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との、酸無水基と水酸基との例には無水マレイン酸とβ-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの、イソシアネート基と水酸基との例にはβ-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートとβ-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの、イソシアネート基とアミノ基との例にはβ-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートとアリルアミンとの、水酸基とメチロール基もしくはアルキルエーテル化メチロール基との例にはβ-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとN-メチロール(メタ)アクリルアミドのローブエーテル化物との、加水分解性シリル基と水酸基との例にはγ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランとβ-ヒドロ

ところで、得られる非水分散型重合体知が、前記したそれぞれ(A)成分と(B)成分との混合物中で溶解されざる場合には、そのままの形で本発明における微粒子重合体知(II)として用いることができるが、逆に溶解しうるような場合には、非水分散型重合体の粒子を維持しうるような構造の形成(たとえば不溶解性部分の形成)を図ることが必要であつて、そのためには非水分散型重合体となるべき移の部分分子内架橋せしめることが必要である。

かかる分子内架橋を行なう方法としては、相互に反応しうる2種類の官能基を有するモノマーの対を移モノマー類と併用するという方法や、多官能性ビニル系モノマー、つまり一分子中に少なくとも2個の不飽和結合を有するビニル系モノマーを移モノマー類と併用するという方法などが挙げられる。

これらの分子内架橋法のうち、前者方法の実施に用いら

キシエチル(メタ)アクリレートとの、加水分解性シリル基とカルボキシル基との例にはγ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランと(メタ)アクリル酸との組み合わせなどがあり、また加水分解性シリル基同士との例にはγ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを単独で用いるとか、前掲の各種加水分解性シリル基含有モノマーの中から2種類を適宜選択するとかすればよい。

これら対となる2種類のモノマーは移モノマー類の一部として、非水分散重合と同時に反応せしめるか、あるいは非水分散重合の終了時に昇温させて反応せしめるか、さらにはこうした反応を促進せしめるべく、公知慣用の触媒類を共存させて反応せしめるかして、分子内架橋化を行なえばよい。

他方、多官能性ビニル系モノマーを移モノマー類と併用

するという後者の分子内架橋法の場合においても、前者方法と同様に、次に示されるような多官能性ビニル系モノマーを核モノマー類の一部として重合させることにより、非水分散型重合体中に架橋構造を持たせることができ、かかる多官能性ビニル系モノマーの代表的なものにはエチレングリコールジ(メタ)アクリレートまたはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどがある。

本発明において用いられる前記微粒子重合体類(II)としては、分散安定化剤と核モノマー類との双方に、前記(B)成分と反応しうる同様の官能基、すなわち水酸基が導入された非水分散型重合体類の使用が特に好ましい。

これは、本発明の組成物が硬化塗膜となつた場合に、分散安定化剤の部分も非水分散型重合体の核となる部分も共に、硬化剤(硬化用樹脂)と反応することによつて均一な、かつ透明性の高い塗膜として得られるからである。

合には、当該溶剤類(III)としては、このポリイソシアネートと反応しないものを選択すべきであることは無論である。

かくして得られる本発明の高固型塗膜用組成物には、さらに必要に応じて、顔料、各種の樹脂類ならびに公知慣用の流動調整剤、色分け防止剤、酸化防止剤ないしは紫外線吸収剤、シランカップリング剤および硬化触媒類を加えることができる。

そのうち、顔料の代表的なものとしては酸化チタン、カーボンブラックの如き無機系の顔料、またはキナクリドン系、アゾ系、フタロシアニン系などの有機系顔料、さらにはアルミニウム粉末、銅粉末、亜鉛粉末の如き各種金属粉末などが挙げられるし、樹脂類として代表的なものにはニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートの如き疎離系樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂などがあるし、シランカップリング剤として代表的なものにはγ-アミノプロ

前述したように、かかる非水分散型分散液を調製するには、前掲された如き溶剤類の存在下に、分散安定化剤と核モノマー類とを重合せしめればよいが、この重合にさいしては前掲された如きラジカル重合開始剤、および必要に応じて前掲の連鎖移動剤を使用することができる。

以上に記述されたような微粒子重合体類(II)の使用量としては、前記(A)成分と(B)成分との総量100重量部に対して0.1~100重量部となる範囲内が適当である。

さらに、前記した溶剤類(III)としては、既に(A)成分あるいは(B)成分の調製にさいして用いられた溶剤類が、単独ないしは併用の形態で、そのまま適用できるし、その種類および併用混合の場合における組成などは、塗装方法の種類や焼付条件などによつて決定されるべきであることは勿論である。

なお、前記(B)成分としてポリイソシアネートを用いる場

ビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどがある。

また、上記硬化触媒として代表的なものには、前記(B)成分として(ブロック)ポリイソシアネートを用いる場合においては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、ジエタノールアミンなどがあるし、他方、前記(B)成分としてアミノプラストを用いる場合においては、バタールエンスルホン酸、または「ベツカミン P-198」〔大日本インキ化学工業製品〕、「ネイギューア 155, 2500X, X 49-110, 5225 もしくは 3.5.2.5」〔米田キング社製品〕などがある。当該触媒類の使用量は焼付温度および焼付時間に依りて適宜選択されればよい。

本発明の被膜組成物は常法により、スプレー塗装、刷毛塗り、ロールコーター塗装などの方法で塗布し、次いで前記組成分としてポリイソシアネートを用いる場合には、室温から100℃程度で焼き付けられればよいし、この組成分として上記ポリイソシアネート以外のものを用いる場合には、60～180℃なる温度範囲で、10～40分間焼き付けることにより硬化塗膜を得ることができる。

かくて、本発明の高固型分被膜樹脂組成物は、特に家電製品などの一般焼付用、または自動車用として適用できるが、さらに詳細には、自動車用のエナメル塗料として、メタリック・ベース塗料として、またはクリアー塗料としてそれぞれ使用することができる。

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および％は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

ビニル系重合体類(A)の懸液を得た。以下、これを重合体類(A-1)と略記するが、このものの固型分についてのOHVは109であつた。

参考例 2 (同上)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および反応生成水抽出器を備えた反応器に、アジピン酸の215部、全多塩基酸成分の63.8モル％に当るヘキサヒドロ無水フタル酸の400部、トリメチロールプロパンの44.6部、エチレングリコールの50部および全アルコール成分中の76.7モル％に当るネオペンチルグリコールの390.2部を仕込み、窒素雰囲気下に5時間に亘つて徐々に230℃まで昇温し、酸価が10になるまで同温度に保持せしめて、OHVが111で、かつ \overline{M}_n が1,010なるオイルフリーアルキド樹脂を得た。

次いで、この樹脂を100℃以下に冷却し、キシレンの

参考例 1 [水酸基含有重合体類(A)の調製例]

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却器を備えた反応器に、キシレンの160部および酢酸 n -ブチルの160部を仕込み、窒素雰囲気下に125℃に昇温して、スチレンの120部、 n -ブチルアクリレートの180部、 n -ブチルメタクリレートの120部、 p -ヒドロキシプロピルアクリレートの108部、 p -ヒドロキシプロピルメタクリレートの66部およびアクリル酸の6部と、 n -ブタノールの80部、 $tert$ -ブチルパーオキソオクテートの48部、ジ- $tert$ -ブチルパーオキサイドの3部およびアゾビスイソブチロニトリルの12部とからなる混合物を8時間かけて溜下し、溜下終了後も同温度に15時間保持せしめて、不揮発分(NV)が60%、ガードナーカラー(G.C.)が1以下、25℃におけるガードナー粘度(以下同様)がEで、かつ \overline{M}_n が3,000なる水酸基含有

250部を加えて、NVが80%なるオイルフリーアルキド樹脂の懸液を得た。以下、これを重合体類(A-2)と略記する。

参考例 3 (同上)

アジピン酸の83.2部、全多塩基酸成分中の82モル％に当るヘキサヒドロ無水フタル酸の400部、トリメチロールプロパンの61.1部および全アルコール成分中の90モル％に当るネオペンチルグリコールの423部を仕込むように変更した以外は、参考例2と同様に酸価が10になるまで反応させてオイルフリーアルキド樹脂を得た。

次いで、この樹脂を100℃以下に冷却してキシレンの250部およびジブチル錐ジラウレートの0.1部を加え、65℃に昇温して同温度に保持しつつヘキサメチレンジイソシアネートの100部を2時間に亘つて、発熱に注意しながら徐々に溜下せしめ、溜下終了後も同温度に2時間、

さらに80℃に昇温して1時間保持せしめて、NVが80%なる部分ウレタン化オイルフリーアルキド樹脂の溶液を得た。以下、これを重合体類(A-3)と略記するが、このものの固型分についてのOHVは118で、かつ \overline{M}_n は1,070であつた。

参考例 4 (同上)

アジピン酸の157.4部、全多塩基酸成分中の64.4モル%に当るヘキサヒドロ無水フタル酸の300部、トリメチロールプロパンの203.8部、全アルコール成分中の59モル%に当るネオペンチルグリコールの230部および200部のやし油脂肪酸を仕込むように変更した以外は、参考例2と同様に酸価が10になるまで反応させてアルキド樹脂の80%溶液を得た。以下、これを重合体類(A-4)と略記するが、このものの固型分についてのOHVは125で、かつ \overline{M}_n は1,140であつた。

類(A-6)と略記するが、このものの固型分についてのOHVは109で、かつ \overline{M}_n は3,100であつた。

参考例 7 (微粒子重合体類(C)の調製例)

参考例1と同様の反応器に、「アイソパー E」(米国エクソン社の脂肪族炭化水素混合物; b.p=115~142℃)の170部およびn-ブタノールの70部を仕込んで窒素雰囲気下に110℃に昇温し、次いで同温度で2-エチルヘキシルアクリレートの465部、 β -ヒドロキシプロピルアクリレートの10部および α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの25部と、tert-ブチルパーオキシオクトエートの5部、tert-ブチルパーオキシベンゾエートの25部および「アイソパー E」の100部とからなる混合物を4時間かけて撹下し、撹下終了後も同温度に10時間保持せしめて、NVが60%、G.C.が1以下で、かつガードナー粘度がA₁なる、重合体溶液た

参考例 5 (同上)

参考例1と同様の反応器に、トリメチロールプロパンの134部(1モル)および ϵ -カプロラク톤の684部(6モル)とテトラブチルチタネートの0.04部とを仕込んで180℃に昇温し、同温度に10時間保持せしめて、ラクトン付加ポリエステル樹脂を得た。以下、これを重合体類(A-5)と略記するが、このものはNVが100%、ガードナー粘度がXで、かつOHVが206で、かつ \overline{M}_n は820であつた。

参考例 6 (同上)

キシレンと酢酸n-ブチルとの代わりに、「LAWS」(オランダ国シエル社製品)の320部を用いるように変更した以外は、参考例1と同様にして、NVが60%、G.C.が1以下で、かつガードナー粘度がFなる水酸基含有ビニル系重合体類(A)の溶液を得た。以下、これを重合体

る分散安定化剤を得た。以下、これを分散安定化剤(II)と略記する。

別に、参考例1と同様の反応器にこの分散安定化剤(II)の667部および「アイソパー E」の400部を仕込んで窒素雰囲気下に90℃に昇温し、同温度に保持したまま、メチルメタクリレートの360部、エチルアクリレートの360部、 β -ヒドロキシエチルアクリレートの153部、グリシジルメタクリレートの9部、アクリル酸の18部、テトラブチルチタネートの3部、2-メチルイミダゾールの1部、「アイソパー E」の200部およびtert-ブチルパーオキシオクトエートの13.5部とからなる混合物を4時間かけて撹下し、撹下終了後も同温度で10時間反応せしめて、NVが60%なる白色をした目的微粒子重合体類の分散液を得た。以下、これを重合体類(C-1)と略記するが、このもののガードナー粘度はA₂であつた。

参考例 8 (同上)

参考例 1 と同様の反応器に、参考例 7 で得られた分散安定化剤(D)の 16.67 部および「アイソパー E」の 4.00 部を仕込んで、窒素雰囲気下で 90℃に昇温し、次いで同温度に保持したままメチルメタクリレート 3.60 部、エチルアクリレート 3.60 部、*p*-ヒドロキシエチルアクリレート 1.62 部、テトラブチルチタネートの 3 部、「アイソパー E」の 2.00 部および *tert*-ブチルパーオキソクトエートの 1.35 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下し、滴下終了後も同温度で 10 時間反応せしめて、NV が 6.0% なる白色をした目的微粒子重合体類の分散液を得た。以下、これを重合体類 (C-2) と略記するが、このもののガードナー粘度は η_4 であった。

実施例 1~14

(A)成分として、参考例 1~6 の水酸基含有重合体類

料溶液を得た。

次いで、それぞれの塗料溶液を 0.8mm 厚の軟鋼板に乾燥膜厚が 35 μ m 程度になるように塗装し、30 分間セッティングを行ない、しかるのち(D)成分として「スミマール M-100C」を用いた場合には 140℃で 30 分間、「バーノック D-550」を用いた場合には 160℃で 20 分間焼き付けた。

かくして得られた各硬化塗膜について、主として“ハジキ”などの如き塗面の仕上がり状態を観察して性能評価を行なった。

それらの結果は同表にまとめて示す。

比較例 1~8

(C)成分の添加配合を一切欠如した以外は、実施例 1、8、9、10、11、12、13 および 14 と同様に塗料化し、塗装し、セッティングを行ない、次いで焼付けを行なつて、

(A-1)~(A-6)を、(B)成分として「スミマール M-100C」〔住友化学工業㈱製のヘキサメトキシメチルメラミン；NV=100%〕と「バーノック D-550」〔大日本インキ化学工業㈱製の無黄変タイプ・ポリイソシアネート樹脂のブロック化物；NV=55%〕とを、(C)成分として、参考例 7 および 8 の微粒子重合体類 (C-1) および (C-2) を用い、必要に応じて、顔料および/または硬化触媒を第 1 表に記載の如き配合割合で混合塗料化せしめ、さらに(D)成分として、実施例 9 の場合に限り、「アイソパー E」/酢酸エチル/セロソルブアセテート/*n*-ブタノール=60/10/10/20 (重量比) なる混合溶剤、それ以外の各実施例の場合には、「ソルベツソ 100」〔エクソン㈱製の芳香族炭化水素混合物〕/*n*-ブタノール/セロソルブアセテート=60/20/20 (重量比) なる混合溶剤なる希釈ジンナーでスプレー粘度に調整して塗

それぞれの硬化塗膜を得、しかるのち硬化塗膜についての性能評価を行なった処を第 1 表にまとめて示す。

第 1 表

		実 施 例														比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 例 (部)	重合体類 (A-1)	90					56.7	56.7	73.3		100	63.3	73.3	73.3	83.3	90	73.3		100	83.3	73.3	73.3	83.3
	" (A-2)		67.5				25																
	" (A-3)			67.5				13															
	" (A-4)				67.5			12															
	" (A-5)					60			10			10	10	10	10		10		10	10	10	10	10
	" (A-6)									66.7								66.7					
	「スミマル M-100C」	60	60	60	60	60	60	60	60	60			60	60		60	60	60			60	60	
	「バーノックD-550」註1										75.3	86.5			86.5				75.3	86.5			86.5
	重合体類 (C-1)	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10								
	" (C-2)									66.7													
評 価 結 果	硬化剤類 *	24	24	24	24	24	24	24	24	16			24	24		24	24	08			24	24	
	顔料 (1) **												32.6		30.8						32.6		30.8
	顔料 (2) ***													13.3								13.3	
評 価 結 果	塗装時固型分 (%)	62	58	63	57	75	58	63	60	68	58	56	62	65	63	63	60	62	60	58	62	66	64
	仕上がり状態 註2	良 好														不 良							

* 「スミマル M-100C」を用いた場合のみ、「ネイキアール 3525」(同上社製のスルホン酸系触媒: 25% 1,2-プロパンジオール溶液)を樹脂固型分当り 0.5% 配合した。

** 「アルベスト 1109A」[東洋アルミニウム製品; NV=65%]をPWCが15%となるように配合した。

*** 「ファスト・グン・ブルー・NK」[大日本インキ化学工業株式会社のフタロンアミン・ブルー; NV=100%]をPWCが10%となるように配合した。

註1) 水酸基含有重合体類(A)中の水酸基に対してプロクティンソシアート基が等当量となるように配合した。

2) 断面を目視により判定し、「はじき」などの全く認められないものを「良好」とし、他方、「はじき」が認められるものを「不良」と評価した。

第1表の結果からも明らかなように、本発明の高固型分被覆組成物は高固型分を維持したままに塗装作業ができるという利点を有し、しかも本発明組成物を用いて得られる硬化塗膜が「はじき」のない美麗な外観をもつものであるという利点をも有することが知れる。

代理人 弁護士 高橋 勝利

手 続 補 正 申 請

昭和59年6月7日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第86706号

2. 発明の名称

高固型分被覆組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁護士 高橋 勝利

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の項

7. 修正の内容

(1) 明細書の第9頁8行目の記載

「膜の改善された」を、

「膜性能の改善された」に訂正する。

(2) 同第16頁12行目の記載を次のように訂正する。

「メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系」

(3) 同第27頁11行目の記載を次のように訂正する。

「D-750、800、DN-950、970もしくは15-」

(4) 同第34頁1行目の記載を次のように訂正する。

「含有ポリエステルに、次いで後掲の如き核モノマー」

(5) 同第48頁15行目の記載を次のように訂正する。

「(以下同様)がBで、 \bar{M}_n が3,000で、かつガラス転移点
が0となる水酸基含有」

(6) 同第53頁6行目の記載

「n-ブタノールの70部」を

「n-ブタノールの67.5部」に訂正する。

(7) 同第59頁の「第1表」を次のように訂正する。

第 1 表

		実 施 例														比 較 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7	8
配 合 例 (88)	重合体類(A-1)	90					567	567	733		100	833	733	733	833	90	733		100	833	733	733	833
	“ (A-2)		67.5				25									対角線							
	“ (A-3)			67.5				13															
	“ (A-4)				67.5			12															
	“ (A-5)					54			10			10	10	10	10								
	“ (A-6)									66.7													
	「スミマルM-100C」	60	60	60	60	60	60	60	60	60			60	60		60	60	60			60	60	
	「パーソックD-550」 ^{註1}										753	865			865				753	865			865
	重合体類(C-1)	10	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	対角線							
	“ (C-2)									66.7													
特 許 要 素	硬化触媒*	24	24	24	24	24	24	24	24	16			24	24		24	24	0.8			24	24	
	顔料(1)**												326		308						326		308
	顔料(2)***													133								133	
	全炭素固成分(%)	62	58	63	57	75	58	63	60	48	58	56	62	65	63	63	60	62	60	58	62	66	64
	仕上がり状態	良 好														不 良							

* 「スミマルM-100C」を用いた場合のみ、「ネイキユア-3525」(同社製のスルホン酸系触媒；25%1,0-プロパノール溶液)を樹脂固成分当り0.5%配合した。

** 「アルベスト 1109A」(東洋アルミニウム製；NV=65%)をPWCが15%となるように配合した。

*** 「フアストグン・ブルー-NK」(大日本インキ化学工業株式会社のフロンアニン・ブルー；NV=100%)をPWCが10%となるように配合した。

註1) 水酸基含有重合体類(A)中の水酸基に対してブロンクインシアネート基が等当量となるように配合した。

2) 顔面を肉眼より判定し、「はじき」などの全く認められないものを「良好」とし、他方、「はじき」が認められるものを「不良」と評価した。

以 上

手 続 補 正 書

昭和59年 6月27日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第86706号

2. 発明の名称

高固型分被覆組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利



5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の第12頁12行目の記載を次のように訂正する。

「シルフマレートもしくはN-iso-アロピルバ」

(2) 同第14頁14行目の記載を次のように訂正する。

「ミン塩類などがある。」

(3) 同第16頁12行目の記載を次のように訂正する。

「メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系」

(4) 同第44頁の11行目の記載を次のように訂正する。

「しは併用の形態でそのまま適用できるし、その複類お」

以 上

手 続 補 正 書

昭和59年 8月14日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第86706号

2. 発明の名称

高固型分被覆組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利



5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書の第37頁9行目の記載を次のように訂正する。

「酸エステル結合含有モノマー類；あるいはスルホン酸基含有」

以 上

